

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Doc. 1-1 on ss 6 from WPIL using MAX

©Derwent Information

Prodn. of solid or paste prods. - by reaction of reactants in spray system

Patent Number : **EP-319819**

International patents classification : B01F-002/06 B01F-003/04 B01J-002/12 B01J-014/00 B01J-019/26 B05B-007/04 C05C-003/00 C07B-041/12 C07B-043/04 C07B-045/00 C07B-061/00 C07C-027/02 C07C-051/41 C07C-053/16 C07C-059/06 C07C-085/08 C07C-085/24 C07C-141/04 C07C-143/68 C11D-001/12 C11D-009/02 C11D-011/02 C11D-011/04 C11D-013/00

• Abstract :

EP-319819 A Prodn of solid or paste prods by reaction of stoichiometric amts of rapidly reacting reactants is effected by pressurising the separate (opt preheated) reactant streams with a gas, combining the streams, and forcing the combined stream through a spray nozzle at a velocity of 0.1-15 m/sec (gas-free basis w.r.t. free cross section of nozzle). The wt ratio of gas to product stream is 0.04-0.3:1.

USE/ADVANTAGE - The process may be used to produce free-flowing solid detergent-active prods by neutralising acids (esp sulphonic acids, organic sulphuric acids, ethoxylated fatty alkyl sulphates or fatty acids) or hydrolysing esters with concn aq alkali. It may also be used to neutralise monochloroacetic acid with alkali or to produce quat ammonium salts by alkylating tert amines.

The process uses spray devices of simple construction and can be operated over a wide range of prodn rates (e.g. 1.5-20 kg/hr) without plugging of the spray nozzle (cf. EP83122). Prods free of volatile solvents can be produced, and the process is capable of producing ethoxylated alkyl sulphates with a dioxan content below 20 ppm. (0/0)

EP-319819 B Prodn of solid or paste prods by reaction of stoichiometric amts of rapidly reacting reactants is effected by pressurising the separate (opt preheated) reactant streams with a gas, combining the streams, and forcing the combined stream through a spray nozzle at a velocity of 0.1-15 m/sec (gas-free basis w.r.t. free cross section of nozzle). The wt ratio of gas to product stream is 0.04-0.3:1.

USE/ADVANTAGE - The process may be used to produce free-flowing solid detergent-active prods by neutralising acids (esp sulphonic acids, organic sulphuric acids, ethoxylated fatty alkyl sulphates or fatty acids) or hydrolysing esters with concn aq alkali. It may also be used to neutralise monochloroacetic acid with alkali or to produce quat ammonium salts by alkylating tert amines.

The process uses spray devices of simple construction and can be operated over a wide range of prodn rates (e.g. 1.5-20 kg/hr) without plugging of the spray nozzle (cf. EP83122). Prods free of volatile solvents can be produced, and the process is capable of producing ethoxylated alkyl sulphates with a dioxan content below 20 ppm. (11pp Dwg.No.0/0)

US5189207 A Solid or paste-form prods. are produced by reacting stoichiometric amts. of reactants in separate streams in a fast reaction, then spraying them in a spray unit. Gaseous medium is added to each stream, then combined. Combined stream is forced through spray unit at 0.1-15 m per sec. w.r.t. gas free streams and free cross-section of the spray unit. Wt. ratio reactant; gaseous medium is controlled to produce a wt. ratio gaseous medium: prod. steam of 0.04-0.3 (kg/kg).

ADVANTAGE - Are free from readily volatile constituents. (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : EP-319819 A 19890614 DW1989-24 Ger 11p *

AP: 1988EP-0119788 19881128 DSR: AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE

DE3741401 A 19890615 DW1989-25 AP: 1987DE-3741401 19871207

AU8826609 A 19890608 DW1989-31

DK8806777 A 19890608 DW1989-32

NO8805408 A 19890703 DW1989-32

FI8805644 A 19890608 DW1989-36

BR8806419 A 19890822 DW1989-39

JP02002872 A 19900108 DW1990-07 AP: 1988JP-0309753 19881207

EP-319819 B 19910123 DW1991-04 DSR: AT BE CH DE ES

FR GB GR IT LI NL SE

DE3861672 G 19910228 DW1991-10

ES2019685 B 19910701 DW1991-31

US5189207 A 19930223 DW1993-10 C07C-053/00 6p AP:

1988US-0282073 19881207

Priority n° : 1987DE-3741401 19871207

Covered countries : 19

Publications count : 12

Cited patents : EP-139945; EP-32341; FR2141490; FR2461518;

FR2147490

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA

Inventor(s) : BLASEY G; BREUCKER C; GUTSCHE B; JEROMIN L; PANTHEL G; PEUKERT E; SCHMIDT W

• Accession codes :

Accession N° : 1989-174159 [24]

Sec. Acc. n° CPI : C1989-076978

Sec. Acc. n° non-CPI : N1989-132957

• Derwent codes :

Manual code : CPI: D11-A01B D11-A01F

D11-A01F2 D11-D03 D11-D04 E10-A09A

E10-A09B E10-A22G E10-C04F E10-C04H

Derwent Classes : D25 E19 P42

• Update codes :

Basic update code : 1989-24

Equiv. update code : 1989-25; 1989-31;

1989-32; 1989-36; 1989-39; 1990-07; 1991-

04; 1991-10; 1991-31; 1993-10

THIS PAGE BLANK (USPTO)

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 319 819
A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 88119788.3

51 Int. Cl.⁴: B01J 19/26 , B05B 7/04

22 Anmeldetag: 28.11.88

30 Priorität: 07.12.87 DE 3741401

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.06.89 Patentblatt 89/24

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE

71 Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

72 Erfinder: Blasey, Gerhard
Fürstenberger Strasse
D-4000 Düsseldorf 13(DE)
Erfinder: Breucker, Christoph
Unterdüssel 7
D-5608 Wülfrath(DE)
Erfinder: Gutsche, Bernhard, Dr.
Lessingstrasse 5 a
D-4010 Hilden(DE)
Erfinder: Jeromin, Lutz, Dr.
Am Bandsbusch 88
D-4010 Hilden(DE)
Erfinder: Panthel, Günther, Dr.
Am Bollenberger Busch 7
D-5657 Haan(DE)
Erfinder: Peukert, Eberhard
Dürerweg 15
D-4010 Hilden(DE)
Erfinder: Schmidt, Wolfgang
Sandstrasse 63
D-4019 Monheim(DE)

54 Verfahren zur Herstellung von festen oder pastenförmigen Produkten.

EP 0 319 819 A1

57 Ein Verfahren zur Herstellung von festen oder pastenförmigen Produkten durch schnell ablaufende Reaktionen läßt sich störungsfrei durchführen, wenn man die miteinander umzusetzenden Reaktanten jeweils mit einem gasförmigen Medium beaufschlagt, die gebildeten Reaktantenströme zusammenführt und anschließend durch eine Sprüheinrichtung bei einem Massenverhältnis von gasförmigem Medium zu Produktstrom zwischen 0,04 und 0,3 (kg/kg) und mit einer Geschwindigkeit von 0,1 bis 15 m/sec, errechnet aus den gasfreien Reaktantenströmen und bezogen auf den freien Querschnitt der Sprüheinrichtung, preßt. Die erhaltenen Produkte sind frei von leicht flüchtigen Bestandteilen.

Verfahren zur Herstellung von festen oder pastenförmigen Produkten.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von festen oder pastenförmigen Produkten durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen mehrerer Reaktanten in einer schnell ablaufenden Reaktion und Versprühen der Reaktionsprodukte in einer Sprüheinrichtung.

Typische Beispiele für schnell ablaufende chemische Reaktionen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die Neutralisation von Säuren, die Verseifung von Estern sowie Alkylierungsreaktionen, insbesondere Alkylierungen tertiärer Amine.

Neutralisationsreaktionen von Sulfonsäuren oder Fettsäuren laufen spontan ab. Probleme bei der Reaktionsführung können dann entstehen, wenn die Reaktanten, d.h. Säuren und Laugen, nicht miteinander mischbar sind und/oder wenn das entstehende Neutralisationsprodukt ein fester oder pastenförmiger Stoff ist. In diesen Fällen wird die Güte der Neutralisation von der Intensität der Reaktantenvermischung und/oder der Durchmischung des Reaktionsgemisches bestimmt.

Die Neutralisation von Sulfonsäuren zu waschaktiven Sulfaten oder Sulfonaten erfolgt großtechnisch diskontinuierlich in Neutralisationskesseln oder kontinuierlich in Umwälzkreisläufen. Im letzteren Falle wird die Sulfonsäure zusammen mit der Lauge unter intensiver Vermischung durch Rührer, Zentrifugalpumpen und statische Mischelemente in bereits neutralisiertes Produkt eingegeben, wobei das Verhältnis von Kreislaufstrommenge zu frisch zudosierter Sulfonsäure und Lauge im Bereich von 10:1 bis 20:1 liegt. Bei der Neutralisation hydrolyseempfindlicher Produkte wie Schwefelsäurehalbestern von Fettalkoholen und Fettalkoholethern muß hierbei eine gleichmäßig gute Durch- und Vermischung des Neutralisationsgemisches gewährleistet sein, um Produktverluste auszuschließen. Zur Abfuhr der freiwerdenden Reaktionswärme sind bei diskontinuierlicher und kontinuierlicher Fahrweise Wärmeaustauschelemente notwendig, damit Produktüberhitzungen ausgeschlossen werden können.

Mit diesen Verfahren lassen sich Neutralisationsprodukte mit einem Anteil an waschaktiver Substanz (WAS) von ca. 60 Gew.-% herstellen. Der Hauptanteil der restlichen ca. 40 Gew.-% besteht aus Wasser, das bei der Einarbeitung der waschaktiven Sulfate/Sulfonate in pulverförmige Waschmittel z.B. durch Sprühtrocknung entfernt werden muß.

Eine Verminderung des Wassergehaltes zur Reduzierung des Energieaufwandes bei der Trocknung wäre wünschenswert und durch den Einsatz höher konzentrierter Laugen in der Neutralisationsreaktion auch realisierbar.

Einfache Stoffbilanzen zeigen, daß sich bei der Neutralisation von Sulfonsäuren mit 50 %-iger Natronlauge Neutralisationsprodukte mit einem Anteil an waschaktiver Substanz von ca. 80 % und einem Wasseranteil von ca. 20 % herstellen lassen. Die Energiebilanz der Neutralisationsreaktion liefert außerdem das Ergebnis, daß ca. 40 - 50 % des während der Neutralisation gebildeten und des mit der 50 %-igen Natronlauge in das Reaktionsgemisch eingebrachten Wassers mit der freiwerdenden Reaktionswärme verdampft werden kann. Theoretisch entstehen somit beim Einsatz von 50 %-iger Natronlauge unter Ausnutzung der Reaktionswärme zur Trocknung Neutralisationsprodukte mit einem Anteil von ca. 90 % waschaktiver Substanz und nur noch ca. 10 % Wasser. Die Neutralisationsprodukte von Sulfonsäuren auf der Basis von Fettalkohol und Fettsäureester sind unter diesen Bedingungen bereits zu rieselfähigen Pulvern verarbeitbar. Durch Ausnutzung der Reaktionswärme können jedoch auch andere, unerwünschte flüchtige Substanzen aus den Produkten entfernt werden. Als Beispiel sei hier die Reduzierung des Dioxan-Gehaltes in Fettalkoholethersulfaten genannt.

Das vorstehend beschriebene, großtechnisch eingesetzte Verfahren zur Neutralisation von Sulfonsäuren läßt den Einsatz hochkonzentrierter Laugen aber nicht zu, da das Reaktions- bzw. Neutralisationsprodukt mit zunehmendem Gehalt an waschaktiver Substanz immer viskoser und schließlich pastenförmig wird. Ab einem Gehalt von ca. 60 Gew.-% waschaktiver Substanz sind Sulfate/Sulfonate kaum noch pumpbar, und eine gleichmäßige Ver- bzw. Durchmischung der Reaktionskomponenten bzw. des Reaktionsgemisches und die sichere Abfuhr der Reaktionswärme ist nicht mehr beherrschbar.

Vergleichbar mit der Neutralisation von Sulfonsäuren zu Herstellung waschaktiver Sulfate/Sulfonate ist die Herstellung von Seifen durch die Neutralisation von Fettsäuren mit Laugen. Hierbei wird der Neutralisationsvorgang jedoch nicht nur durch das pastöse Fließverhalten der während der Reaktion gebildeten Seife erschwert. Da die wäßrigen Laugen und die Fettsäuren nicht ineinander löslich sind, ist ein entsprechend hoher Dispergiergrad notwendig, um eine ausreichend große Stoffaustauschfläche zwischen den beiden flüssigen Phasen und damit eine genügend hohe Reaktionsgeschwindigkeit zu erzeugen. Die bisher üblichen Verfahren zur Herstellung von Grundseifen aus Fettsäuren lassen sich in zwei Verfahrensschritte unterteilen:

1. Zusammenführen, Homogenisieren oder Emulgieren der ineinander unlöslichen Reaktanten und Durchführung der Neutralisations- bzw. Verseifungsreaktion in Rührkesseln, Reaktionskolonnen oder Schlaufenreaktoren.

2. Mehrstufige Trocknung der Grundseife mit einem Aktivsubstanzgehalt von ca. 60 % auf 80 %.

5

Die Neutralisation von Fettsäuren mit Lauge ist wie die Neutralisation von Sulfonsäuren mit Laugen eine spontan ablaufende Reaktion, wenn es gelingt, die beiden ineinander unlöslichen Reaktanten ausreichend fein dispergiert zusammenzuführen. Die Reaktion kann bei Raumtemperatur gestartet werden, wobei eine kräftige Erwärmung des Reaktionsgemisches bzw. der Reaktionsprodukte eintritt.

10

Wie bei der Neutralisation von Sulfonsäuren zeigen die Stoffund Energiebilanzen für die Fettsäureneutralisation, daß beim Einsatz von 50 %-iger Natronlauge die Herstellung einer Grundseife mit einem Aktivsubstanzgehalt von ca. 80 % und ca. 20 % Wassergehalt in einem einzigen Verfahrensschritt möglich ist.

15

Anstelle von reinen Fettsäuren können auch Fettsäuremethylester durch Verseifung mit Natronlauge zu Seifen umgesetzt werden. Bei dieser Reaktion entsteht als Nebenprodukt Methanol, das aus der Grundseife bzw. Feinseife entfernt werden muß. Dies geschieht im allgemeinen durch Ausdampfen bzw. Strippen mit Dampf. Die angewandten Verfahren zur Herstellung von Seifen aus Methylestern entsprechen den Verfahren zur Herstellung von Seifen aus Fettsäuren, wobei eine zusätzliche Verfahrensstufe, das Entfernen von Methanol, notwendig ist. Im Unterschied zur Fettsäureneutralisation ist die Umsatzgeschwindigkeit der Methylesterverseifung stark von der Reaktionstemperatur abhängig. Während bei Raumtemperatur die Verseifungsreaktion nur langsam fortschreitet, wird sie durch höhere Temperaturen (z.B. 100 °C) stark beschleunigt. Sie läuft praktisch momentan ab, wenn es bei 130 - 140 °C gelingt, den Methylester und die Lauge fein dispergiert in Kontakt zu bringen.

20

Aus der EP-A 0 083 122 ist ein Verfahren der eingangs genannten Art bekannt, gemäß dem zwei Reaktantenströme, bestehend jeweils aus Säure und Lauge, und unabhängig davon ein Gasstrom einer Sprühdüse zugeführt werden; die Neutralisationsreaktion zwischen den versprühten Reaktanten erfolgt nach dem Verlassen der Düse. Das Massenverhältnis zwischen Gas und Reaktanten beträgt etwa 0,4. Das Verfahren kann jedoch nur innerhalb enger Verfahrensparameter betrieben werden, wenn ein hoher Neutralisationsgrad erreicht und ein Verstopfen der Sprühdüsen verhindert werden soll. Zudem erfordert das bekannte Verfahren kompliziert aufgebaute Düsen mit einer Vielzahl von konzentrisch angeordneten Kanälen für die getrennte Zufuhr von Reaktanten und gasförmigem Medium.

30

Die Erfindung ist auf ein Verfahren der eingangs genannten Art gerichtet, das Sprüheinrichtungen einfacher Konstruktion erfordert, mit über weite Bereiche variierbaren Produktionsleistungen betrieben werden kann (z.B. 1,5 bis 200 kg/h Produkt für eine der im Verfahren der Erfindung eingesetzten Düsen), und das wenig störungsanfällig ist, da ein Verstopfen der Sprüheinrichtung vermieden wird.

35

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man die getrennten Reaktantenströme, gegebenenfalls nach Erwärmen, jeweils mit einem gasförmigen Medium beaufschlagt, anschließend zusammenführt und schließlich durch die Sprüheinrichtung mit einer Geschwindigkeit von 0,1 bis 15 m/sec, errechnet aus den gasfreien Reaktantenströmen und bezogen auf den freien Querschnitt der Sprüheinrichtung, preßt, wobei die Massen von Reaktanten und gasförmigem Medium so bemessen sind, daß sich ein Massenverhältnis von gasförmigem Medium zu Produktstrom zwischen 0,04 und 0,3 (kg/kg) ergibt.

40

Das Verfahren der Erfindung kann überall dort eingesetzt werden, wo im Verlauf schneller chemischer Reaktionen feste bzw. pastenförmige Produkte gebildet werden, z.B. bei der Neutralisation von Säuren, insbesondere Carbonsäuren, Schwefelsäurehalbestern und Sulfonsäuren sowie bei der Verseifung von Estern, z.B. niedrig-Alkylestern von Fettsäuren, insbesondere zu den entsprechenden Alkalisalzen mittels konzentrierter wäßriger Alkalien. Weiterhin geeignet ist das Verfahren der Erfindung zur Herstellung von Alkalisalzen, insbesondere des Natriumsalzes, der Monochloressigsäure sowie zur Herstellung von quartären Ammoniumverbindungen durch Alkylierung tertiärer Amine, z.B. mit Alkylhalogeniden. Besonders bevorzugt ist der Einsatz des Verfahrens der Erfindung bei der Herstellung fester, rieselfähiger, waschaktiver Produkte.

50

Zu den erfindungsgemäß herstellbaren festen oder pastenförmigen waschaktiven Produkten gehören unter anderem die Neutralisationsprodukte von Alkylarylsulfonsäuren, α -Sulfofettsäureestern und Fettsäuren sowie der Schwefelsäurehalbester von alkoxylierten, insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen und Phenolen und der Sulfobernsteinsäure, weiterhin die Verseifungsprodukte von Fettsäureestern, insbesondere Fettsäuremethylestern. Die Neutralisation bzw. Verseifung erfolgt bevorzugt mit konzentrierten wäßrigen Alkalien, z.B. mit etwa 50 Gew.-% NaOH enthaltender Natronlauge. Als gasförmiges Medium eignen sich insbesondere gegenüber den Reaktanten und Reaktionsprodukten inerte Gase wie Luft, Stickstoff und Wasserdampf. Wasserdampf wird insbesondere dann eingesetzt, wenn die Reaktantenströme oder einer der Reaktanten-

55

ströme vor der Zusammenführung erwärmt werden sollen. Der Abstand des Ortes der Zusammenführung der gasbeaufschlagten Reaktantenströme von der Sprüheinrichtung ist von den Verfahrensbedingungen und Stoffsystemen abhängig und sollte möglichst klein gehalten werden. Er kann durch den Fachmann mittels einfacher Versuche ermittelt werden; dabei ist lediglich darauf zu achten, daß ein Verstopfen der Düse aufgrund zu früh einsetzender Neutralisations- bzw. Verseifungsreaktionen vermieden wird.

Unter wäßrigen Alkalien im Sinne der Erfindung sind insbesondere die Hydroxide, Carbonate und Hypochlorite des Natriums und Kaliums in wäßriger Lösung bzw. Suspension sowie deren Mischungen zu verstehen. Mit den Hypochloriten läßt sich gleichzeitig eine bei vielen Produkten erwünschte Bleichwirkung erzielen.

Die Obergrenze der Geschwindigkeit der zusammengeführten Reaktantenströme, bezogen auf den freien Querschnitt der Sprüheinrichtung, ergibt sich durch die Schallgeschwindigkeit des Gases und dem eingestellten Verhältnis Gasmassenstrom/Produktmassenstrom. Bei ihrer Berechnung werden die gasfreien Reaktantenströme zugrunde gelegt.

Durch die Zugabe eines gasförmigen Mediums in die Reaktantenströme vor deren Zusammenführung ist das Verfahren der Erfindung unabhängig vom Typ und von der Konstruktion der jeweils verwendeten Sprühdüsen; es ist sogar eine Sprühneutralisation bzw. Verseifung durch ein einfaches Rohr möglich. Zur Erreichung einer guten Vermischung und zum Erzielen eines vollständig neutralisierten, homogenen Produkts sind beim Versprühen mit einem Rohr natürlich höhere Massenverhältnisse zwischen gasförmigem Medium und Produktstrom notwendig als beim Einsatz von Düsen, die auch sonst zum Zerstäuben von Flüssigkeiten verwendet werden. Geeignet hierzu sind z.B. Hohlkegel-, Vollkegel-, und Flachstrahldüsen mit entsprechenden Drallkörpern oder Drallschlitzten bzw. mit einem tangentialen Zulauf in einen Drallraum.

Geeignete Düsentypen und Angaben zur Dimensionierung sind in der einschlägigen Literatur, z.B. in K. Chaster, Spray Drying Handbook, John Wiley & Sons, New York 1979, beschrieben.

Die Dimensionierung der Düsenöffnung ist abhängig vom gewünschten Durchsatz.

Das Verfahren der Erfindung ist insbesondere geeignet zur Herstellung fester, rieselförmiger, waschaktiver Produkte, vorzugsweise zur Herstellung von waschaktiven Alkalisulfaten bzw. -sulfonaten. Hierzu verwendet man vorzugsweise Reaktantenströme, insbesondere Säureströme, die eine Lösung bzw. Suspension von Puffersubstanzen enthalten. Die Art der Puffersubstanzen ist dem Fachmann auf dem Gebiet hydrolyseempfindlicher Tenside bekannt.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung setzt man zur Herstellung von Produkten, die zur Farbverbesserung gebleicht werden müssen, insbesondere Fettsäure(niedrig-)alkylestersulfonaten, Natriumperborat als Puffersubstanz hinzu; diese Puffersubstanz wirkt gleichzeitig als Bleichmittel, so daß gegebenenfalls auf eine weitere Verfahrensstufe verzichtet werden kann.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung nutzt man die Neutralisationswärme bzw. die bei der Verseifung von Estern erforderliche, zuzuführende Energie zur Verdampfung des Reaktionswassers bzw. der meist über die wäßrigen Alkalien zugeführten Wassermenge, so daß man feste, rieselfähige waschaktive Produkte erhalten kann. Weiterhin kann die vorgenannte Neutralisationswärme bzw. Energie dazu benutzt werden, im Reaktionssystem enthaltene oder gebildete niedrig-siedende Lösemittel, z.B. Methanol, vollständig zu entfernen.

Ein besonders vorteilhaftes Merkmal des Verfahrens der Erfindung ist dadurch begründet, daß man bei der Herstellung von Fettalkohol-ethersulfaten durch Neutralisation von Schwefelsäurehalbestern von Fettalkoholethoxylaten mit wäßrigen Alkalien Produkte erhält, die - bezogen auf den Feststoffgehalt - Dioxangehalte unterhalb von 200 ppm aufweisen.

Das Verfahren der Erfindung ist weiterhin geeignet zur Herstellung von Alkalisalzen substituierter Fettsäuren durch Neutralisation oder von quartären Ammoniumverbindungen durch Alkylierung der entsprechenden tertiären Amine, insbesondere mit Alkylhalogeniden.

Durch das Verfahren der Erfindung erreicht man eine intensive Vermischung der Reaktanten während ihrer Zusammenführung und eine sofort im Anschluß an die Intensivmischung stattfindende Feinverteilung des Reaktionsgemisches durch Versprühen über eine Düse. Die Vermischung und Feinverteilung kann durch die kinetische Energie der Reaktanten (Strömungsgeschwindigkeit) und durch die potentielle Energie des Reaktionsgemisches (Druck) erfolgen. Beide Vorgänge werden durch das zuzusetzende gasförmige Medium begünstigt. Die Zumischung des Mediums zu den Reaktanten vor deren Zusammenführung verhindert das Entstehen größerer Produkteinheiten bei dem Zusammentreffen; dadurch wird die notwendige Mikrovermischung der Reaktanten gesteigert und der nachfolgende Sprühvorgang erleichtert.

Im Falle exothermer Reaktionen, wie z.B. bei der Neutralisation von Sulfonsäuren und Fettsäuren, dient das gasförmige Medium außer zur Intensivierung der Vermischung auch zur Abfuhr der Reaktionswärme und zur Herabsetzung der Reaktionstemperatur. Ist andererseits eine höhere Reaktionstemperatur erforderlich, um unter den Bedingungen eines Sprühvorganges zum Erzielen hoher Umsatzgrade die Reaktionsge-

schwindigkeit zu erhöhen, kann zusätzlich zu den Reaktantenströmen auch das gasförmige Medium vorgewärmt und durch direkten Wärmeaustausch mit dem Reaktionsgemisch zur Einstellung der notwendigen Reaktionstemperatur eingesetzt werden. Als Beispiel hierfür ist die Hydrolyse von Fettsäuremethylestern mit konzentrierten wäßrigen Alkalien zu nennen. Die Zugabe des gasförmigen Mediums in die Reaktantenströme ermöglicht auch bei der Bildung pastöser oder fester Produkte ein Versprühen bei kleinen Drücken. Die Variation der Düsenleistung kann über einfache Änderungen der Volumenströme des gasförmigen Mediums erfolgen.

In der praktischen Durchführung des Verfahrens der Erfindung werden die in den entsprechenden Vorlagen bevorrateten Reaktanten unter Verwendung von Kolbenpumpen stöchiometrisch dosiert in eine nicht weiter modifizierte handelsübliche Düse bzw. ein Sprührohr gefahren. Vor dem Zusammentreffen der Reaktanten unmittelbar vor der Düse erfolgt das Zumischen des gasförmigen Mediums in die Reaktantenströme. Bei der Neutralisation von Sulfonsäuren und Fettsäuren verwendet man als gasförmiges Medium Luft bzw. Stickstoff bei Raumtemperatur. Die basische Hydrolyse des Methylesters kann beispielsweise methylesterseitig unter Einsatz von Stickstoff mit Raumtemperatur und alkaliseitig unter Einsatz von überhitztem Wasserdampf (150 bis 160 °C) als gasförmiges Medium erfolgen.

Die Steuerung der Reaktionstemperatur kann direkt über die versprühten Massen- bzw. Volumenströme der Reaktanten und der Temperatur derselben geschehen. Zusätzlich ist eine Beeinflussung durch den Massen- bzw. Volumenstrom des gasförmigen Mediums und der Temperatur desselben möglich.

Eine Regelung des pH-Wertes des Produkts im technisch interessanten Bereich (pH 7 bis pH 9) wird durch die sehr geringen Mengen und Verweilzeiten der Reaktanten in der Düse und die starke Abhängigkeit des pH-Wertes von dem Massenverhältnis zwischen Säure und konzentrierten wäßrigen Alkalien erschwert. So führt z.B. ein geringfügiges Absinken der eingesetzten Menge an Alkylbenzolsulfonsäure um 1 % zu einem Anstieg des pH-Wertes des Produkts von pH 4 auf pH 11.

Durch Zugabe von Puffern wie Zitronensäure und insbesondere Natriumperborat (Pufferwirkung der Borsäure) ergibt sich durch die Pufferwirkung eine deutliche Verflachung der Neutralisationskurve.

Wird beispielsweise zu Alkylbenzolsulfonsäure 6 % Natriumperborat zugegeben und als Suspension der Düse zugeführt, so bewirken Schwankungen der Reaktantenströme von 2 % lediglich Veränderungen des pH-Wertes zwischen 7 und 9.

Vorteilhaft ist bei dem hier beschriebenen Verfahren das niedrige Massenverhältnis zwischen Hilfsstoff und Produkt. Zur Erreichung einer sehr guten Vermischung und zum Erzielen eines vollständig neutralisierten, homogenen Sprühprodukts sind Massenverhältnisse von 0,3 kg, insbesondere von weniger als 0,3 kg gasförmiges Medium pro kg Fertigprodukt bei der Herstellung eines vollständig neutralisierten Produkts bei der Neutralisation von Sulfonsäuren ausreichend. Die nachfolgende Tabelle 1 zeigt die Betriebsbedingungen beim Einsatz unterschiedlicher Düsentypen und Düsendurchmessern in der Neutralisation von Alkylbenzolsulfonsäure mit 50 %-iger Natriumhydroxidlösung.

Tabelle 1

Betriebsbedingungen bei der Neutralisation von Alkylbenzolsulfonsäure				
Düsentyp	Bohrungsdurchmesser [mm]	Druck vor der Düse [bar]	Produktgeschwindigkeit [m/s] *	Verhältnis Gas-/Produkt-Massenstrom (kg/kg)
30 * -Hohl-Kegeldüse (Schlick, Modell 100/200)	1,2	8,8	7,1	0,08
	1,2	10,7	15,0	0,07
	2,7	2,8	1,4	0,10
	2,7	6,9	6,9	0,05
	3,4	2,8	0,9	0,09
	3,4	5,7	4,4	0,04
	5,0	3,1	1,1	0,08
	5,0	4,1	2,0	0,04
	3,0	6,9	1,5	0,20
	3,0	9,7	2,7	0,19
Rohr	6,0	2,7	0,4	0,23
	6,0	4,9	1,4	0,15
	d = 5,0 d = 3,0	5,5	0,8	0,29
Ringspalt (Schlick, Modell 942)	d = 5,0 d = 3,0	9,4	3,1	0,13

*Bezogen auf den freien Querschnitt der Düsenöffnung

Das Verfahren der Erfindung wird im folgenden anhand bevorzugter Ausführungsbeispiele näher erläutert. Zum Einsatz kam eine Düse vom Typ Schlick, Modell 942, mit den Dimensionen gemäß Tabelle 1.

5
Beispiel 1

Sprühneutralisation von Alkylbenzolsäure (ABS)

Einsatz:

ABS (Basis $C_{12/14}$), \dot{m} ca. 60 kg/h, t ca. 60 °C
 15 Natronlauge mit 50 Gew.-% NaOH, t ca. 40 °C
 Sprühdruck: 4,5 bar
 N₂-Bedarf: 2 m³/h

20 Sprühprodukt (Angaben in Gew.-%):

WAS :	84,8
US :	1,6
Na ₂ SO ₄ :	0,8
H ₂ O :	11,5
pH-Wert :	9,6

25
 30 (1 %-ige Lösung, bez. auf WAS)
 Farbenzahl n. Klett: 59
 (5 %-ige Lösung, bez. auf WAS, 4 cm Küvette, Blaufilter Nr. 42)

35 Beispiel 2

Sprühneutralisation von Fettalkoholsulfonsäure (FAS)

40 Einsatz:

FAS (Basis $C_{12/16}$), \dot{m} ca. 60 kg/h, t ca. 60 °C
 Natronlauge mit 50 Gew.-% NaOH, t ca. 40 °C
 45 Sprühdruck: 4,5 bar
 N₂-Bedarf : 2 m³/h

Sprühprodukt (Angaben in Gew.-%):

50
 55

WAS :	71,2
US :	8,6
Na ₂ SO ₄ :	6,3
NaCl :	0,1
H ₂ O :	12,6
pH-Wert :	9,5

5

(1 %-ige Lösung, bez. auf WAS)

10 Farbzahl n. Klett: 63

(5 %-ige Lösung, bez. auf WAS, 4 cm Küvette, Blaufilter Nr. 42)

15 Beispiel 3

Sprühneutralisation von Fettsäuremethylestersulfonsäure (MES)

20 Einsatz:

MES (Basis C_{18/18}), m ca. 20 kg/h, t ca. 80 °C

Natronlauge mit 48 Gew.-% NaOH, t ca. 40 °C

Sprühdruck: 8,5 bar

25 N₂-Bedarf : 2 m³/h

Sprühprodukt (Angaben in Gew.-%):

30

Mono :	52,3
Di :	27,7
Mono + Di :	80,0
US :	6,4
Na ₂ SO ₄ :	6,2
Wasser :	10,3
pH-Wert:	9,0

35

40 (1 %-ige Lösung, bez. auf WAS)

Farbzahl n. Klett: 305

(5 %-ige Lösung, bez. auf WAS, 4 cm Küvette, Blaufilter Nr. 42)

45 Beispiel 4

Sprühneutralisation von Fettalkoholethersulfonsäure (FAES)

50

Einsatz:

FAES (Basis C_{12/14}; 2 Mol EO) mit 380 ppm Dioxan., t ca. 30 °C

Natronlauge mit 50 Gew.-% NaOH, t ca. 30 °C N₂-Bedarf : 2m³/h

55 Sprühdruck: 5 bar

Sprühprodukt (Angaben in Gew.-%):

WAS :	77,2
US :	3,8
Na ₂ SO ₄ :	1,2
H ₂ O :	9,4
Dioxan :	unter 200 ppm
pH-Wert :	10,1

5

(1 %-ige Lösung bez. auf WAS)

10 Farbzahl nach Klett: 37

(5 %-ige Lösung, bez. auf WAS; 4 cm Küvette, Blaufilter Nr. 42)

15 Beispiel 5

Sprühneutralisation von Fettsäure

20 Einsatz:

Palmitinsäure, m 60 kg/h, t 70 ° C

Natronlauge mit 42 Gew.-% NaOH, t 40 ° C

Sprühdruck: 3,5 bar

25 N₂-Bedarf: 2 m³/h

Sprühprodukt (Angaben in Gew.-%):

30

Na-Seife :	69,9
H ₂ O :	26,8
Palmitinsäure :	0
pH-Wert :	9,7

35

(1 %-ige Lösung bzw. Na-Seife)

40 Beispiel 6:

Verseifung von Fettsäuremethylestern

45

Einsatz:

C₁₄-Methylester, m 30 kg/h, t 125 ° C

Natronlauge mit 50 Gew.-% NaOH, t 110 ° C

50 Sprühdruck : 6,5 bar

N₂-Bedarf : 1 m³/hDampf-Bedarf : 1 m³/h

Düsentemperatur (Vorwärmung 150 ° C)

55

Sprühprodukt (Angaben in Gew.-%):

Na-Seife :	86,6
H ₂ O :	13,7
C ₁₄ -Methylester :	0,1 - 0,2
Methanol :	2,0
pH-Wert :	9,3

(1 %-ige Lösung, Na-Seife)

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von festen oder pastenförmigen Produkten durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen von mehreren Reaktanten in einer schnell ablaufenden Reaktion und Versprühen der Reaktionsprodukte in einer Sprüheinrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß man die getrennten Reaktantenströme, gegebenenfalls nach Erwärmen, jeweils mit einem gasförmigen Medium beaufschlagt, anschließend zusammenführt und schließlich durch die Sprüheinrichtung mit einer Geschwindigkeit von 0,1 bis 15 m/sec, errechnet aus den gasfreien Reaktantenströmen und bezogen auf den freien Querschnitt der Sprüheinrichtung, preßt, wobei die Massen von Reaktanten und gasförmigem Medium so bemessen sind, daß sich ein Massenverhältnis von gasförmigem Medium zu Produktstrom zwischen 0,04 und 0,3 (kg/kg) ergibt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Säuren mit konzentrierten wäßrigen Alkalien neutralisiert.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Ester mit konzentrierten wäßrigen Alkalien verseift.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung fester, rieselfähiger, waschaktiver Produkte.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von waschaktiven Alkalisulfaten bzw. Sulfonaten, dadurch gekennzeichnet, daß einer der Reaktantenströme, insbesondere der Säurestrom, eine Lösung bzw. Suspension von Puffersubstanzen enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Puffersubstanz Natriumperborat verwendet.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung fester, rieselfähiger, waschaktiver Produkte.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von Produkten, die frei von niedrig-siedenden Lösemitteln sind.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Fettalkoholethersulfaten mit einem Dioxangehalt von weniger als 200 ppm, bezogen auf Feststoffgehalt, durch Neutralisation von Schwefelsäurehalbestern von Fettalkoholethoxylaten mit wäßrigen Alkalien.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Monochloressigsäure mit konzentrierten Alkalilaugen umsetzt.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man tertiäre Amine alkyliert.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 11 9788

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	EP-A-0 139 945 (BAYER AG) ---		B 01 J 19/26 B 05 B 7/04
A	FR-A-2 461 518 (GARDINIER S.A.) ---		
A	FR-A-2 141 490 (ETABLISSEMENTS GARDINIER) ---		
A	EP-A-0 032 341 (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			B 01 J B 05 B B 01 F B 01 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 04-01-1989	Prüfer PYFFEROEN K.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

THIS PAGE BLANK (USPTO)